

METHOD FOR TRIOXAN ISOLATION

Publication number: WO9905137

Publication date: 1999-02-04

Inventor: FREYHOF REINHARD (DE); BITTERLICH STEFAN (DE); VANDENMERSCH HUGUES (DE)

Applicant: BASF AG (DE); FREYHOF REINHARD (DE); BITTERLICH STEFAN (DE); VANDENMERSCH HUGUES (DE)

Classification:

- **International:** **B01D61/36; C07D323/06; B01D61/36; C07D323/00;**
(IPC1-7): C07D323/06

- **European:** B01D61/36; C07D323/06

Application number: WO1998EP04094 19980702

Priority number(s): DE19971032291 19970726

Also published as:

EP1001954 (A1)
US6200429 (B1)
EP1001954 (A0)
DE19732291 (A1)

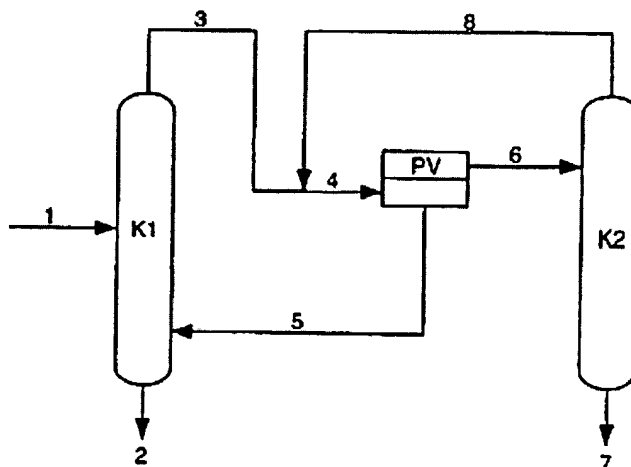
Cited documents:

EP0596381
US5061349
XP002083063
JP7033762

Report a data error here

Abstract of WO9905137

The invention relates to a method for trioxan isolation from an aqueous mixture basically consisting of trioxan, water and formaldehyde. The method is characterized in that trioxan is withdrawn from the mixture by pervaporation and in that the trioxan enriched mixture (permeate) is separated by trioxan rectification and an azeotropic mixture of trioxan, water and formaldehyde.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C07D 323/06	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/05137 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 4. Februar 1999 (04.02.99)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/04094 (22) Internationales Anmeldedatum: 2. Juli 1998 (02.07.98) (30) Prioritätsdaten: 197 32 291.3 26. Juli 1997 (26.07.97) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): FREYHOF, Reinhard [DE/DE]; Heßheimer Strasse 123, D-67227 Frankenthal (DE); BITTERLICH, Stefan [DE/DE]; Von-Goethe-Strasse 26b, D-67246 Dirmstein (DE); VANDENMERSCH, Hugues [FR/DE]; Blumenweg 6, D-67157 Wachenheim (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: CN, JP, KR, PL, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
(54) Title: METHOD FOR TRIOXAN ISOLATION (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR ABTRENUNG VON TRIOXAN (57) Abstract The invention relates to a method for trioxan isolation from an aqueous mixture basically consisting of trioxan, water and formaldehyde. The method is characterized in that trioxan is withdrawn from the mixture by pervaporation and in that the trioxan enriched mixture (permeate) is separated by trioxan rectification and an azeotropic mixture of trioxan, water and formaldehyde. (57) Zusammenfassung Verfahren zur Abtrennung von Trioxan aus einem wäßrigen Gemisch, das im wesentlichen aus Trioxan, Wasser und Formaldehyd besteht, dadurch gekennzeichnet, daß man dem Gemisch Trioxan durch Pervaporation entzieht und das an Trioxan angereicherte Gemisch (Permeat) durch Rektifikation in Trioxan und ein azeotropes Gemisch aus Trioxan, Wasser und Formaldehyd trennt.		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Verfahren zur Abtrennung von Trioxan

Beschreibung

5

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Abtrennung von Trioxan aus einem wäßrigen Gemisch, welches im wesentlichen aus Trioxan, Formaldehyd und Wasser besteht.

- 10 Bei der Herstellung von Trioxan entsteht ein azeotropes Gemisch, das im wesentlichen aus Trioxan, Wasser und Formaldehyd besteht. Aus diesem Gemisch wird Trioxan extraktiv mit Hilfe eines Schleppmittels, wie z.B. chlorhaltige Schleppmittel wie Methylenchlorid oder Benzol abgetrennt. Weitere Bestandteile des Gemisches in untergeordneten Mengen sind in der Regel Ameisensäure, 15 Methylal und Dimethoxydimethylester. In einer nachfolgenden Destillation wird das Schleppmittel zurückgewonnen und der Extraktivdestillation wieder zugeführt. Bei diesem Verfahren müssen große Mengen Schleppmittel eingesetzt und mit hohem Energieaufwand zurückgewonnen werden. Zwangsweise anfallende Emissionen 20 müssen aufwendig entsorgt werden, da Methylenchlorid und Benzol als gefährliche Schadstoffe eingestuft sind.

- Aus der EP-A 596 381 ist ein Verfahren zur Abtrennung von Trioxan 25 bekannt, welches Wasser durch Pervaporation aus dem azeotropen Gemisch entfernt.

Das Verfahren der EP-A 596 381 sei anhand der Abbildung 1 im folgenden kurz erläutert:

30

- Einem wäßrigen Gemisch (Leitung 1) bestehend aus 65 Gew.-% Trioxan, 27,5 Gew.-% Wasser und 7,5 Gew.-% Formaldehyd wird in einer Pervaporationseinheit 2, die eine Membran 3 aus Polyvinylalkohol der Firma Sulzer Chemtech GmbH-Membrantechnik, D-66540 Neunkirchen/Saar enthält, Wasser (Leitung 4) entzogen. Die Trennung 35 erfolgt bei 90°C. Der Druck auf der Retentatseite 5 beträgt 1 bar, auf der Permeatseite 6 50 mbar. Man erhält als Permeat Wasser und als Retentat ein Gemisch aus 84 Gew.-% Trioxan, 10 Gew.-% Formaldehyd und 6 Gew.-% Wasser (Leitung 7). Das Retentat wird in 40 einer Rektifikationskolonne 8 unter Normaldruck in reines Trioxan (Sumpfprodukt, Leitung 9) und ein azeotropes Gemisch aus Trioxan, Formaldehyd und Wasser (Kopfprodukt, Leitung 10) zerlegt.

Dieses Verfahren weist den Nachteil auf, daß es keine vollständige Trioxanaufarbeitung bietet. Eine Rückführung des Kolonnenstroms 10, beispielsweise vor die Pervaporation, wäre nicht sinnvoll, da sich Formaldehyd anreichern würde.

5

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, ein Verfahren zur Abtrennung von Trioxan aus diesem azeotropen Gemisch bereit zu stellen, welches eine möglichst vollständige Gewinnung des Trioxans bietet.

10

Demgemäß wurde ein Verfahren zur Abtrennung von Trioxan aus einem wäßrigen Gemisch, das im wesentlichen aus Trioxan, Wasser und Formaldehyd besteht, gefunden, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man dem Gemisch Trioxan durch Pervaporation entzieht und das an Trioxan angereicherte Gemisch (Permeat) durch Rektifikation in Trioxan und ein azeotropes Gemisch aus Trioxan, Wasser und Formaldehyd trennt.

Bevorzugte Ausführungsformen sind den Unteransprüchen zu entnehmen.

Das erfindungsgemäße Verfahren bietet die Vorteile einer weitgehend quantitativen Aufarbeitung des Reaktorausstrages mit einer möglichst vollständigen Rückgewinnung des Trioxans und Formaldehyds. Es sind darüber hinaus keine weiteren Einsatzstoffe erforderlich.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird im folgenden anhand der Abbildung 2 erläutert.

30

Der Strom 1 stellt den Reaktoraustrag dar, der bei der Herstellung von Trioxan entsteht. Dieser besteht in der Regel im wesentlichen aus 35 bis 45 Gew.-% Trioxan, 35 bis 45 Gew.-% Wasser und 15 bis 30 Gew.-% Formaldehyd. Strom 1 wird in eine 1. Rektifikationskolonne K1 geleitet, in welcher eine Auftrennung in 2 Fraktionen erfolgt, wobei Strom 2 ein Gemisch aus Wasser und Formaldehyd und Strom 3 das azeotrope Gemisch enthält.

Bevorzugt erfolgt die Destillation in einer Rektifikationskolonne K1, welche bis zu 60 Böden aufweisen kann. In der Regel erfolgt die Destillation unter Normaldruck.

Der Strom 2 wird anschließend in die Formaldehydaufkonzentrierung zurückgeführt. Das azeotrope Gemisch (Strom 3) wird in eine Pervaporationseinheit (PV) überführt, die geeignete Membranen zur organophilen Pervaporation enthält. Bei den verwendeten Membranen handelt es sich üblicherweise um porenfreie Polymermembranen, in

denen sich die permeierende Komponente löst und durch die Membran hindurch diffundiert.

Als geeignete Membranen seien beispielsweise solche aus Polydi-
5 methylsiloxan und Polyetheramidblockcopolymeren genannt. Die Polydimethylsiloxanmembran enthält vorzugsweise einen hydrophoben Zeolithen. Die Dicke der Membran beträgt vorzugsweise von 5 bis 200 µm, bevorzugt von 50 bis 150 µm. Derartige Membranen sind unter dem Handelsnamen Pervap® 1070 der Firma Sulzer Chemtech
10 GmbH-Membrantechnik und PEBA 40 der Firma GSE (Gesellschaft für Spezialfolienentwicklung) im Handel erhältlich.

Vorzugsweise erfolgt die Pervaporation bei Temperaturen von 70 bis 120°C, vorzugsweise von 80 bis 90°C und einem Druck von 1 bis
15 3, vorzugsweise von 1 bis 1,5 bar auf der Retentatseite und 10 bis 150 mbar, vorzugsweise von 10 bis 20 mbar auf der Permeatseite.

Der an Trioxan verarmte Strom 5 (Retentat) wird in die erste Destillationskolonne K1 zurückgeführt, während der mit Trioxan angereicherte Strom 6 (Permeat) in eine zweite Destillationskolonne K2 geführt wird, in welcher anschließend eine Rektifikation erfolgt. Hierbei erhält man eine Trioxanfraktion (Strom 7) und ein azeotropes Gemisch aus den vorstehend genannten Bestandteilen
25 (Strom 8). Dieses Gemisch wird wiederum vor die Pervaporationseinheit zurückgeführt (Strom 4). Die Trioxanfraktion ist das Produkt und (Strom 7) wird in einen Reaktor geleitet, in welchem aus Trioxan Polyoxymethylene hergestellt werden.

30 Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren sind keine zusätzlichen Komponenten erforderlich. Der Austrag aus dem Reaktor wird weitestgehend quantitativ zur (Rück)gewinnung der Einsatzstoffe Formaldehyd und Trioxan aufgearbeitet.

35 Beispiel

Ein wäßriges Gemisch (Strom 1) bestehend aus 40 Gew.-% Trioxan, 40 Gew.-% Wasser und 20 Gew.-% Formaldehyd wurde in einer ersten Destillationskolonne (K1, 25 Stufen) unter Normaldruck in ein
40 Wasser/Formaldehyd Strom (Strom 2) und in ein azeotropes Gemisch (Strom 3) getrennt.

Strom 3 wurde in die Pervaporationseinheit geleitet, welche eine Membran aus Polydimethylsiloxan mit einem hydrophoben Zeolithen
45 enthielt. Die Gesamtdicke betrug 200 µm, die Stützschrift bestand aus Polyacrylnitril. Die Dicke der Trennschicht betrug 15-20 µm. (Membran Pervap® 1070 der Firma Sulzer Chemtech GmbH-Membran-

technik). Die Trennung erfolgte bei 80°C. Der Druck auf der Reten-
 tatseite (5) betrug 1 bar, auf der Permeatseite (6) 10 mbar. Das
 mit Trioxan angereicherte Gemisch (Strom 6) trennte man in einer
 zweiten Destillationskolonne (K2 40 Stufen) unter Normaldruck in
 5 Trioxan (Strom 7) und wiederum in ein azeotropes Gemisch aus Tri-
 oxan, Wasser und Formaldehyd (Strom 8) auf. Dieses Gemisch wurde
 vor die Pervaporation (PV) zurückgeführt (Strom 4).

Der an Trioxan verarmte Strom (Strom 5) wurde der ersten De-
 stillationskolonne (K1) zugeführt. Der Sumpfstrom aus dieser De-
 stillationskolonne wurde in die Formaldehyd-Aufkonzentrierung
 weitergeleitet.

Die Mengen und Konzentrationen der verschiedenen Ströme sind in
 15 der folgenden Tabelle zusammengestellt.

	Strom 1	Strom 2	Strom 3	Strom 4	Strom 5	Strom 6	Strom 7	Strom 8
Menge (kg/h)	8000	4850	5892	8826	2742	6084	3150	2934
Trioxan (Gew.-%)	40	1	58,1	61,4	9,9	84,6	99,95	68
Wasser (Gew.-%)	40	66	30,6	29,2	65,8	12,7	0,05	26,3
FA (Gew.-%)	20	33	11,3	9,5	24,3	2,7	0	5,7

Insgesamt konnten

25 98,4 Gew.-% Trioxan, bezogen auf 3200 kg eingesetztem Trioxan
 ~100 Gew.-% Formaldehyd, bezogen auf 1600 kg eingesetztem Form-
 aldehyd

30 zurückgewonnen werden.

35

40

45

Patentansprüche

1. Verfahren zur Abtrennung von Trioxan aus einem wäßrigen
5 Gemisch, das im wesentlichen aus Trioxan, Wasser und Form-
aldehyd besteht, dadurch gekennzeichnet, daß man dem Gemisch
Trioxan durch Pervaporation entzieht und das an Trioxan ange-
reicherte Gemisch (Permeat) durch Rektifikation in Trioxan
und ein azeotropes Gemisch aus Trioxan, Wasser und Form-
10 aldehyd trennt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man
die Pervaporation bei einer Temperatur von 70 bis 120°C
durchführt.
- 15 3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man
die Pervaporation bei einem Druck von 1 bis 3 bar auf der
Retentatseite und 10 bis 150 mbar auf der Permeatseite durch-
führt.
- 20 4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man
die Pervaporation mit einer Membran aus Polydimethylsiloxan
oder aus einem Polyetheramidblockcopolymer durchführt.
- 25 5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man
das Gemisch aus Trioxan, Wasser und Formaldehyd nach der
Rektifikation in die Pervaporation zurückführt.

30

35

40

Zeichn.

45

1/1

FIG. 1

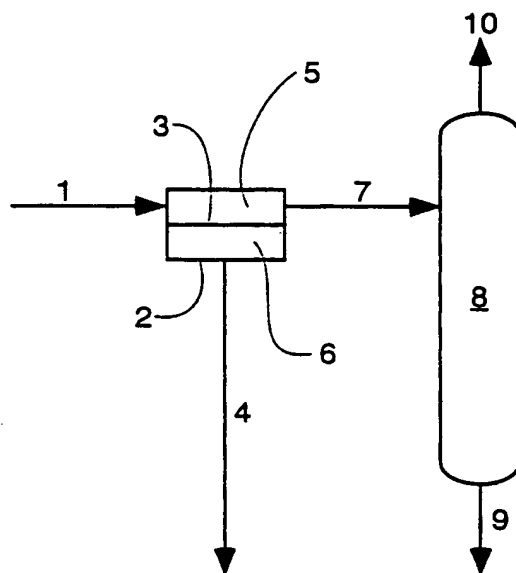
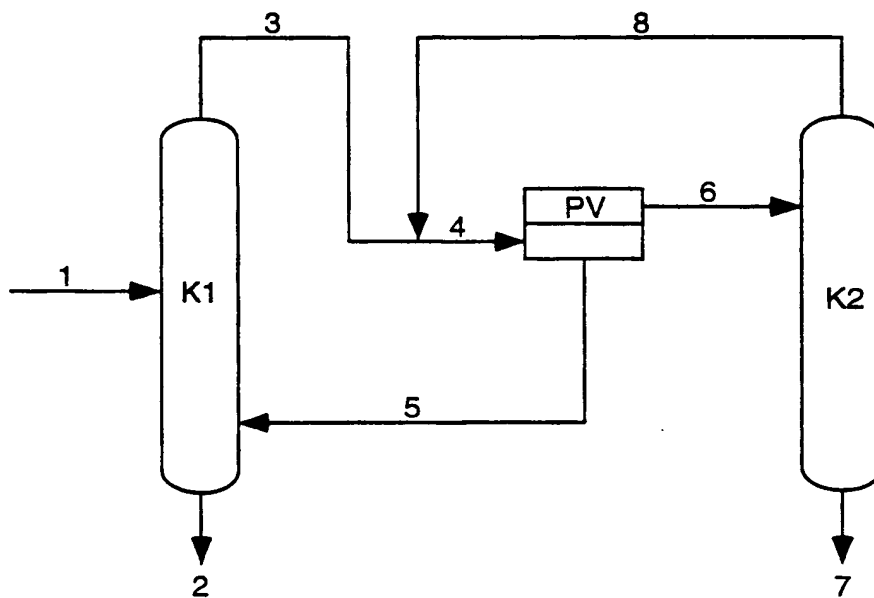


FIG. 2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 98/04094

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C07D323/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C07D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 596 381 A (HOECHST) 11 May 1994 cited in the application see the whole document	1-5
A	US 5 061 349 A (KÜPPENBENDER ET. AL.) 29 October 1991 see claims; examples	1-5
A	DATABASE WPI Week 9515 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 95110626 XP002083063 & JP 07 033762 A (ASHAI KASEI KOGYO K.K.) , 2 March 1995 see abstract	1-5

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

3 November 1998

Date of mailing of the international search report

17/11/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Helps, I

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 98/04094

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 596381 A	11-05-1994	JP 6199830 A SG 49998 A US 5523419 A	19-07-1994 15-06-1998 04-06-1996
US 5061349 A	29-10-1991	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/04094

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C07D323/06

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C07D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 596 381 A (HOECHST) 11. Mai 1994 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument ----	1-5
A	US 5 061 349 A (KÜPPENBENDER ET. AL.) 29. Oktober 1991 siehe Ansprüche; Beispiele ----	1-5
A	DATABASE WPI Week 9515 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 95110626 XP002083063 & JP 07 033762 A (ASHAI KASEI KOGYO K.K.) , 2. März 1995 siehe Zusammenfassung -----	1-5

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

3. November 1998

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

17/11/1998

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Helps, I

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

ationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/04094

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 596381 A	11-05-1994	JP 6199830 A	19-07-1994
		SG 49998 A	15-06-1998
		US 5523419 A	04-06-1996
<hr/>			
US 5061349 A	29-10-1991	KEINE	
<hr/>			